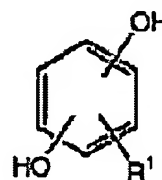


POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION AND MULTILAYER RESIST MATERIAL USING THE SAME**Publication number:** JP2000137324**Publication date:** 2000-05-16**Inventor:** MIYAGI MASARU; DOI KOSUKE; HIRATA ATSUKO;
OBARA HIDEKATSU; NAKAYAMA TOSHIMASA**Applicant:** TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**Classification:****- international:** H01L21/027; C08G8/20; C08G8/28; C08L61/12;
C08L61/14; G03F7/023; G03F7/11; H01L21/02;
C08G8/00; C08L61/00; G03F7/023; G03F7/11; (IPC1-
7): G03F7/023; G03F7/11; H01L21/027**- European:** C08G8/20; C08G8/28; C08L61/12; C08L61/14;
G03F7/023P2**Application number:** JP19980327466 19981102**Priority number(s):** JP19980327466 19981102**Also published as:**

US6187500 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000137324**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain various performances small in occurrence of scum even in a process for forming ultramicropatterns and superior in sensitivity, profile form, focal depth latitude and the like by incorporating a specified alkali-soluble novolak resin and a naphthoquinonediazido ester. **SOLUTION:** The photoresist composition contains the alkali-soluble novolak resin and the naphthoquinonediazido ester. This novolak resin is synthesized by the condensation reaction of a phenol compound with aldehydes or ketones. The phenol compound to be used comprises the compound represented by the formula (R1 is H atom or a 1-5C alkyl group) in an amount of 1-20 mol% and 30-95 mol% m-cresol and 2-50 mol% 2,5-xyleneol, thus permitting the obtained composition to be small in occurrence of scum in the process for forming ultramicro-patterns and superior in various characteristics, for example, sensitivity and profile forms and the focal depth latitude and the like.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-137324
(P2000-137324A)

(43)公開日 平成12年5月16日(2000.5.16)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 | C 0 3 F 7/023 | 5 1 1 2 H 0 2 5 |
| | 7/11 | | 5 0 3 |
| H 0 1 L 21/027 | 5 0 3 | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平10-327466

(22)出願日 平成10年11月2日(1998.11.2)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 宮城 賢

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72)発明者 土井 宏介

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74)代理人 10005/874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物およびこれを用いた多層レジスト材料

(57)【要約】

【課題】 0.30 μ m以下の超微細なパターンを形成するプロセスにおいてもスカムの発生が少なく、感度、プロファイル形状、焦点深度幅等の諸特性に優れ、かつ超高解像性のポジ型ホトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂および (B) ナフトキノンジアジドエステル化合物を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物において、該アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応により合成され、該フェノール化合物として例えばヒドロキノンをも1～20モル%、*m*-クレゾールを30～95モル%および2,5-キシレノールを2～50モル%の範囲で使用したことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

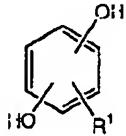
両面代用写真

| | 0.21 μ m | 0.22 μ m |
|---------------|--------------|--------------|
| +0.75 μ m | | |
| +0.50 μ m | | |
| +0.45 μ m | | |
| +0.30 μ m | | |
| +0.15 μ m | | |
| JUST | | |
| +0.15 μ m | | |
| +0.30 μ m | | |
| +0.45 μ m | | |
| +0.50 μ m | | |
| +0.75 μ m | | |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂および(B) ナフトキノンジアジドエステル化物を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物において、該アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応により合成され、該フェノール化合物として下記一般式(I)

【化1】

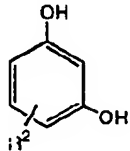


(I)

(式中、R¹は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表す)で表されるフェノール化合物を1～20モル%、m-クレゾールを30～95モル%および2,5-キシレノールを2～50モル%の範囲で使用したことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 前記一般式(I)で表されるフェノール化合物が下記一般式(II)

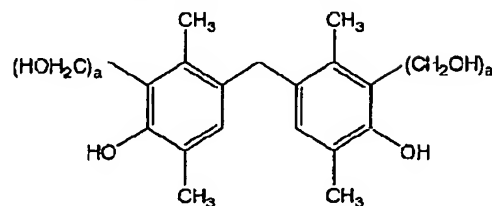
【化2】



(II)

(式中、R²は炭素原子数1～5のアルキル基を表す)で表されるレゾルシノール型化合物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 前記一般式(I)で表されるフェノール



(IV)

(式中、aは0または1を表す)で表されるフェノール化合物を1～25モル%の範囲で使用したことを特徴とする請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項8】 基板上に反射防止層と、該反射防止層上にポジ型ホトレジスト層を設けてなる多層レジスト材料において、該ポジ型ホトレジスト層が請求項1ないし7のいずれか1項記載のポジ型ホトレジスト組成物から形成されたものである、多層レジスト材料。

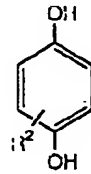
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、とくにi線用として好適に用いることのできる高感度、高解像性のポジ型ホトレジスト組成物およびこれを用いた多層レジスト材料に関する。

化合物が下記一般式(III)

【化3】



(III)

(式中、R²は炭素原子数1～5のアルキル基を表す)で表されるヒドロキノ型化合物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項4】 前記一般式(I)で表されるフェノール化合物がヒドロキノンであることを特徴とする請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項5】 前記一般式(I)で表されるフェノール化合物が2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールおよび2-メチルヒドロキノンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項6】 前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、前記フェノール化合物として、さらにp-クレゾール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールおよびそれらのジメチロール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール化合物を1～30モル%の範囲で使用したことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項7】 2,5-キシレノールの代わりに下記一般式(IV)

【化4】

【0002】

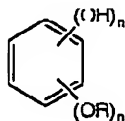
【従来の技術】アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジドエステル化物を含むポジ型ホトレジスト組成物は解像性、感度、耐エッチング性に優れることから半導体素子や液晶表示素子の製造に供されている。しかしながら、近年半導体ICの小型化・高容量化に対する要求は、ますます高まる傾向にあり、0.35μm以下、とくに0.30μm以下のデザインルールでレジストパターンを形成する技術が望まれている。また、このように超微細なデザインルールにおいても、感度、露光余裕度、焦点深度幅特性に優れ、かつ形状のよいレジストパターンを形成することができるホトレジスト組成物が望まれている。これに対し、i線(365nm)を光源として用いたホトリソグラフィでは、0.35μm以下、とくに

0.30 μ m以下のレジストパターンを、上記の諸特性を損なうことなく形成することは困難とされており、i線よりも短波長のKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーを用いたホトリソグラフィが提案されている。また、エキシマレーザー用のホトレジスト組成物が種々提案されている。しかし、高額な露光装置の購入や、製造ラインの変更等にかかる費用は膨大なものであり、また、エキシマレーザー用のホトレジスト組成物は、非常にデリケートな材料であるため、取り扱いが難しいといった問題がある。以上のことから、i線リソグラフィの延命化と、i線リソグラフィにおいても0.35 μ m以下、とくに0.30 μ m以下の超微細なレジストパターンを感度、プロファイル形状、焦点深度幅等の諸特性を損なうことなく形成することができる超高解像性のホトレジスト組成物の実現が望まれていた。

【0003】そこで、この要求を満たすために従来技術において数多くの提案がなされているが、その一つとしてアルカリ可溶性ノボラック樹脂の改良が挙げられる。例えば、特開平6-202321号公報および特開平6-348007号公報には、m-クレゾール、p-クレゾールおよび2,5-キシレノールから誘導される単位を構成単位としたアルカリ可溶性ノボラック樹脂が開示され、このノボラック樹脂は、スカム（現像残さ）の発生が抑制され、解像度、プロファイル形状、焦点深度等の諸特性に優れるポジ型ホトレジスト組成物を与えるとされている。しかし、該ノボラック樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物は、高感度化に難点があり、感度を上げようとする（例えば分子量を小さくする、m-クレゾールの使用量を増やすなど）、上記の諸特性、とくに解像性が著しく劣る結果となる。また、特開平5-273757号公報には、m-クレゾール30～98モル%、3,5-ジメチルフェノール1～40モル%、および下記式

【0004】

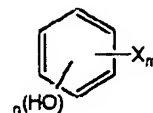
【化5】



【0005】（式中、Rは水素、または炭素原子数1～5の低級アルキル基であり、nは1～3である）で表される多価ヒドロキシフェノール1～10モル%の混合物とホルムアルデヒドとを縮合させて得られるアルカリ可溶性ノボラック樹脂が開示されている。このノボラック樹脂は、高感度で耐熱性に優れるポジ型ホトレジスト組成物を与えるとされている。しかし、該ノボラック樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物は、高感度、耐熱性に優れるものの、スカムの発生が多く、また、解像度、プロファイル形状、焦点深度等の諸特性に劣るといった問題を有する。さらに、特開昭62-227144号公報には、m-クレゾール6～94モル%および下記式

【0006】

【化6】



【0007】（式中、Xは $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ または $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ を表し、 $3 \geq n \geq 1$ 、 $3 \geq m \geq 1$ ）で表される化合物（m-クレゾールは除く）を94～6モル%含むフェノール類とホルムアルデヒドとを縮合させて得られるアルカリ可溶性ノボラック樹脂が開示されている。このノボラック樹脂は、解像度、感度、および耐熱性に優れたポジ型ホトレジスト組成物を与えるとされている。しかし、該ノボラック樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物は、0.35 μ m以下の超微細なパターンを形成する場合においては、感度、解像度に劣り、また、スカムの発生が多い、プロファイル形状、焦点深度幅等の諸特性に劣るといった問題を有する。

【0008】

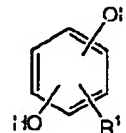
【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、i線を用いたリソグラフィにおいても0.35 μ m以下、とくに0.30 μ m以下の超微細なパターンを形成するプロセスにおいてもスカムの発生が少なく、感度、プロファイル形状、焦点深度幅等の諸特性に優れ、かつ高解像性なポジ型ホトレジスト組成物の提供にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、上述のような従来の課題を解決することを得た。すなわち本発明は、（A）アルカリ可溶性ノボラック樹脂および（B）ナフトキノンジアジドエステル化合物を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物において、該アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応により合成され、該フェノール化合物として下記一般式（I）

【0010】

【化7】

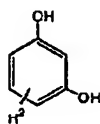


(I)

【0011】（式中、R¹は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表す）で表されるフェノール化合物を1～20モル%、m-クレゾールを30～95モル%および2,5-キシレノールを2～50モル%の範囲で使用したことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。また本発明は、前記一般式（I）で表されるフェノール化合物が下記一般式（II）

【0012】

【化8】

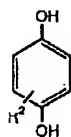


(II)

【0013】(式中、 R^2 は炭素原子数1～5のアルキル基を表す)で表されるレゾルシノール型化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。さらに本発明は、前記一般式(I)で表されるフェノール化合物が下記一般式(III)

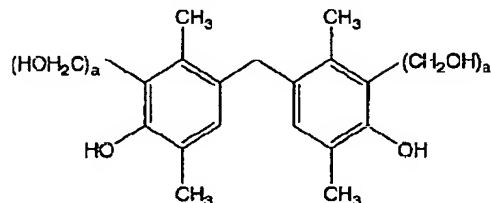
【0014】

【化9】



(III)

【0015】(式中、 R^2 は炭素原子数1～5のアルキル基を表す)で表されるヒドロキノン型化合物であるこ



(IV)

【0017】(式中、 a は0または1を表す)で表されるフェノール化合物を1～25モル%の範囲で使用したことを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。また本発明は、基板上に反射防止層と、該反射防止層上にポジ型ホトレジスト層を設けてなる多層レジスト材料において、該ポジ型ホトレジスト層が前記のポジ型ホトレジスト組成物から形成されたものである、多層レジスト材料を提供するものである。

【0018】

【発明の実施の形態】(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂

本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、一般式

(I)で表されるフェノール化合物を、当該ノボラック樹脂の合成に使用する全フェノール化合物中、1～20モル%、とくに3～15モル%、 m -クレゾールを30～95モル%、とくに50～70モル%、2,5-キシレノールを2～50モル%、とくに10～40モル%(式(IV)の化合物を用いる場合は1～25モル%、とくに5～20モル%)の範囲で用いて合成される。一般式(I)で表されるフェノール化合物が1モル%未満であると高感度化が充分に発現せず、また20モル%を超えると解像性等の諸特性に著しく劣るため好ましくない。 m -クレゾールが30モル%未満であると感度が著しく劣り、また95モル%を超えると解像性等の諸特性

とを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。さらにまた本発明は、前記一般式

(I)で表されるフェノール化合物がヒドロキノンであることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。また本発明は、前記一般式(I)で表されるフェノール化合物が2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールおよび2-メチルヒドロキノンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。さらに本発明は、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、前記フェノール化合物として、さらに p -クレゾール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールおよびそれらのジメチロール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール化合物を1～30モル%の範囲で使用したことを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。さらにまた本発明は、2,5-キシレノールの代わりに下記一般式(IV)

【0016】

【化10】

に著しく劣るため好ましくない。さらに2,5-キシレノールが2モル%未満あるいは一般式(IV)で表されるフェノール化合物が1モル%未満であるとスクムの発生が多く、また2,5-キシレノールが50モル%超あるいは一般式(IV)で表されるフェノール化合物が25モル%超の場合は感度等の諸特性に著しく劣るため好ましくない。

【0019】一般式(I)で表されるフェノール化合物としては、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2-メチルヒドロキノン等が挙げられるが、中でも前記一般式(II)で表されるレゾルシノール型化合物や前記一般式(III)で表されるヒドロキノン型化合物が好適である。具体的には、ヒドロキノン、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2-メチルヒドロキノンが感度、解像性、耐熱性等の諸特性に優れている点で好ましく、とくにヒドロキノンは、解像性に優れて好ましい。

【0020】本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成に使用されるフェノール化合物としては、さらに p -クレゾール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールおよびそれらのジメチロール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を、当該ノボラック樹脂の合

成に使用する全フェノール化合物中、1～30モル%、とくに5～20モル%使用することがホトレジスト組成物の解像性を向上させるのに好ましい。なお、1モル%未満であると解像性の向上効果が十分に得られず、30モル%を超えると感度が著しく劣るため好ましくない。

【0021】本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成には、上記以外のフェノール化合物も使用できる。例えばフェノール、*o*-クレゾール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類；*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、4-*tert*-ブチルフェノール、3-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2-*tert*-ブチル-5-メチルフェノール等のアルキルフェノール類；*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール等のアルコキシフェノール類；*o*-イソプロピルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、2-メチル-4-イソプロピルフェノール、2-エチル-4-イソプロピルフェノール等のイソプロピルフェノール類；フェニルフェノール等のアリールフェノール類；4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ピロガロール等のその他のポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、それらは、本発明におけるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成に用いられる全フェノール化合物中10モル%以下の範囲で用いられることが、ホトレジスト組成物の諸特性を損なわない点で望ましい。

【0022】本発明におけるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成方法（バルク重合、溶液重合等）、各フェノール化合物の配合時期、反応経路等は、いかようにも選択可能であるが、各フェノール化合物が仕込み通りにノボラック樹脂の構成単位として組み込まれ、未反応物が少なく、樹脂を収率よく合成できる方法であることが望ましい。そのような合成方法として一例を挙げると、まず反応性の低いフェノール化合物、例えば*p*-クレゾール等はジメチロール化し、他の大量のフェノール化合物の中に時間をかけて添加し反応を行うことで、反応性の低いフェノール化合物をポリマー骨格中に組み込むことができる。また、反応性の低いフェノール化合物の繰返し単位を含有するオリゴマーをまず合成し、これに反応性の高いフェノール化合物、例えば*m*-クレゾール等を、アルデヒド類またはケトン類を用いて縮合反応させて樹脂を合成することもできる。

【0023】本発明におけるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、これを薄膜としたときに23℃における2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TM

AH）水溶液に対する溶解速度が1～50nm/sec.、とくに2～10nm/sec.の範囲にあることが好ましい。1nm/sec.未満であると、感度が著しく劣る点で好ましくなく、また50nm/sec.を超えると解像性等の諸特性が著しく劣る点で好ましくない。また重量平均分子量は、2000～20000、とくに3000～15000の範囲であることが好ましく、2000未満であると、成膜性、耐熱性等の諸特性が著しく劣る点で好ましくなく、また20000を超えると感度が著しく劣る点で好ましくない。本発明におけるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、低分子量体をカットすることが望ましい。低分子量体のカットの方法はとくに制限されないが、例えば次のような方法が好適である。まず、ノボラック樹脂溶液を、メチルアミルケトン（MAK）に溶解させ、これを水洗することにより、触媒、未反応物を除く。次いで、これにヘキサン、ヘプタン等の貧溶媒または、ヘキサン-MAK混合溶媒、ヘプタン-MAK混合溶媒を加え攪拌後、静置すると、上層が貧溶媒層、下層がMAK層に分離され、上層に低分子量体、下層に高分子量体が分離される。よって、下層を抽出することにより、高分子量のノボラック樹脂を得ることができる。

【0024】（B）ナフトキノンジアジドエステル化合物（B）成分としては、とくに制限されないが、従来のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とポリフェノール化合物とのエステル化合物が挙げられる。ポリフェノール化合物としては、具体的には、2, 4-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）-5-ヒドロキシフェノール、2, 6-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェノール等のリニア状3核体化合物、ビス〔2, 5-ジメチル-3-（4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-ヒドロキシフェニル〕メタン、ビス〔2, 5-ジメチル-3-（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-ヒドロキシフェニル〕メタン、ビス〔2, 5-ジメチル-3-（4-ヒドロキシベンジル）-4-ヒドロキフェニル〕メタン、ビス〔2, 5-ジメチル-3-（2, 4-ジヒドロキシベンジル）-4-ヒドロキシフェニル〕メタン、ビス〔3-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル〕メタン、ビス〔3-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル〕メタン、ビス〔3-（3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシベンジル）-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル〕メタン、ビス〔3-（3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシベンジル）-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル〕メタン、ビス〔2-ヒドロキシ-3-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）-5-メチルフェニル〕メタン、ビス〔2-ヒドロキシ-3-（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-5-メチルフェニル〕メタン、ビ

ス〔4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル〕メタン等のリニア状4核体化合物; 2, 4-ビス〔2-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル〕-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル〕-6-シクロヘキシルフェノール等のリニア状5核体化合物等のリニア状ポリフェノール化合物等が好ましいものとして挙げられる。

【0025】エステル化合物は、例えばナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸ハライドと前記したポリフェノール化合物とを縮合反応させ、完全エステル化または部分エステル化することによって製造することができる。この縮合反応は、通常例えばジオキサン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等の有機溶媒中、トリエチルアミン、炭酸アルカリまたは炭酸水素アルカリのような塩基性縮合剤の存在下で行うのが有利である。この際、ポリフェノール化合物の水酸基の合計モル数に対し50%以上、好ましくは60%以上のモル数の例えばナフトキノン-1, 2-ジアジド-4（または5）-スルホニルハライドを縮合させたエステル（すなわち、エステル化率が50%以上、好ましくは60%以上のエステル）を用いるとより優れた高解像性を得ることができるので好ましい。

【0026】本発明の組成物においては、その好ましい性能を損なわない範囲において、所望に応じ、さらに感度向上剤（C成分）を含有させることができる。（C）成分としては、とくに制限されず、従来からポジ型ホトレジストの感度向上剤（増感剤）として知られているものを用いることができる。例えば、（C）成分としては、上記のポリフェノール化合物を使用することができるほか、例えばビス（4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、1, 4-ビス〔1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル〕ベンゼン、2, 4-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル）-6-メチルフェノール、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-〔1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル〕-4-〔1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、1-〔1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル〕-4-〔1, 1-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、2, 6-ビス〔1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル〕-4-メチルフェノール、4, 6-ビス〔1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル〕レゾルシン、4, 6-ビス（3,

5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニルメチル）ピロガロール、4, 6-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル）ピロガロール、2, 6-ビス（3-メチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル）-4-メチルフェノール、2, 6-ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルメチル）-4-メチルフェノール、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、6-ヒドロキシ-4a-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-9-1'-ススピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン、6-ヒドロキシ-5-メチル-4a-(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-1'-ススピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン等が挙げられる。中でも1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、2, 6-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェノールなどが好ましい。（C）成分の含有量は（A）成分であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂に対し5~50重量%とするのが好ましく、より好ましくは10~35重量%である。

【0027】本発明の組成物において、（B）成分の配合量は、（A）成分であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂と所望に応じて添加される前記（C）成分との合計量に対し10~60重量%であるのが好ましく、より好ましくは20~50重量%である。（B）成分の配合量が少なすぎるとパターンに忠実な画像を得るのが難しく、転写性も低下する傾向にある。一方、（B）成分の配合量が多すぎると、感度劣化と形成されるレジスト膜の均質性が低下し、解像性が劣化する傾向にある。これら（B）成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】本発明の組成物には、解像度、露光余裕度、残膜率の向上を目的として、p-トルエンスルホン酸クロライド（PTSC）、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、1, 4-ビス〔1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) イソプロピル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) イソプロピル〕ベンゼン等を、組成物に対しそれぞれ0.01~10重量%程度の範囲内で添加してもよい。

【0029】また本発明の組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ-3-メチル-1-フェニル-4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノ-4'-

エトキシアゾベンゼン、4,4'-ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、またストリーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC-430、FC431（商品名、住友3M（株）製）、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126（商品名、トーケムプロダクツ（株）製）等のフッ素系界面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

【0030】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。とくにアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類が好ましい。

【0031】本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウェーハ等の基板上に、ポジ型ホトレジスト組成物の溶液をスピンナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで紫外線を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等を用い、パターンが描かれたホトマスクを介して露光する。次にこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像（レジストパターン）を得ることができる。

【0032】また本発明は、基板上に反射防止層と、該反射防止層上にポジ型ホトレジスト層を設けてなる多層レジスト材料も提供するのである。すなわち、シリコンウェーハ等の支持体からの光の反射によりパターン形状が変形する現象を防止する手段として、基板とホトレジスト被膜との間に反射防止膜を設けることがあり、この態様によれば、本発明の組成物を一層好適に適用する

ことができる。すなわち、本発明の効果が一層高められ、0.25 μ m以下のi線リソグラフィとしては画期的な超微細なレジストパターンの形成も可能になる。反射防止膜を設ける手段としてはとくに制限されないが、公知のBARC法等が挙げられる。この反射防止層を形成する化合物としては、従来より公知のものを使用することができ、とくに限定されるものではないが、好適なものとしては、熱架橋性のメチロール基またはアルコキシ基あるいはその両方を有するトリアジン化合物に紫外線吸収剤を添加したもの、またはこれにさらにアルカリ不溶性のアクリル系樹脂を配合したものを、有機溶剤に溶解したもの等が挙げられる。熱架橋性のメチロール基またはアルコキシ基あるいはその両方を有するトリアジン化合物としては、メチロール基またはメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等のアルコキシメチル基あるいはその両方を有するメラミンまたはグアナミン等が挙げられる。このようなトリアジン化合物は、公知の方法に従い容易に製造することができ、例えば、メラミンまたはグアナミンを沸騰水中でホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシ化することによって得ることができる。これらの化合物中、メトキシメチル基平均3.7個で置換されたメラミンである市販品のMX-750、メトキシメチル基平均5.8個で置換されたメラミンである市販品のMW-30（いずれも三和ケミカル（株）製）として入手することができる。紫外線吸収剤としては、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、クルクミン等が挙げられる。アルカリ不溶性のアクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル等の（メタ）アクリル酸アルキル、グリシジル（メタ）アクリレート等の原料モノマーから得られる重合体であって、重量平均分子量10,000~100,000、好ましくは20,000~100,000の範囲にあるものが好ましい。中でも、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートの重量比が2:8~8:2の共重合体が好ましい。反射防止層は、上記の各成分を適当な有機溶剤に溶解して溶液とし、これを基板上に塗布し、乾燥し、次いで100~300℃の温度でバークすることにより形成される。この際に用いられる有機溶剤としては、上記ポジ型ホトレジスト組成物を調製する際の有機溶剤と同じものを使用することができる。なお、基板としては、シリコンウェーハやアルミニウム膜、タングステンシリサイド等の高反射性膜を設けたシリコンウェーハ等が用いられる。本発明の多層レジスト材料は、基板上に反射防止層を形成し、該反射防止層上に本発明の組成物から形成されるポジ型ホトレジスト層を設けてなる多層レジスト材料であるが、ポジ型ホトレジスト層のパターニングまでは、上記説明したような露光、現像処理

が行われ、次いで、反射防止層をレジスト層をマスクとして塩素ガス等を用いたドライエッチング法によりパターンニングする。なお、このドライエッチングのレジスト層の膜減りを防ぐために、公知のシリル化処理を行ってもよい。

【0033】

【実施例】なお、ポジ型ホトレジスト組成物の諸評価は次のようにして求めた。

〔感度〕試料をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚1.0μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン（株）製、NA=0.57）を用いて0.1秒から0.01秒間隔で露光した後、110℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。その際、現像後の露光部の膜厚が0となる露光時間を感度としてミリ秒（ms）単位で表した。

〔解像性〕0.35μm L&Sに対応するマスクパターンを再現する露光量における限界解像度で表した。

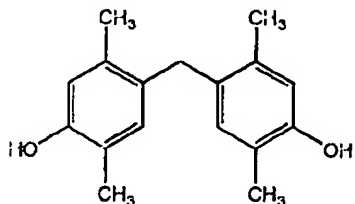
〔焦点深度幅特性〕縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン（株）製、NA=0.57）を用いて、Eop〔マスクパターンの設定寸法（線幅0.30μm、L&S=1:1）が忠実に再現されるのに要する露光量〕を基準露光量とし、その露光量において、焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行って得られたレジストパターンのSEM（走査型電子顕微鏡）写真の観察を行った。そのSEM写真より、0.30μmの矩形のレジストパターンが設定寸法の±10%の寸法変化の範囲内で得られる焦点ずれの最大値（μm）を焦点深度幅特性とした。

〔スカム評価〕現像後のレジストパターン表面をSEMにより観察した結果、スカム（現像残さ）が見られなかったものを○、見られたものを×とした。

【0034】（合成例1）ノボラック樹脂1の合成
下記式

【0035】

【化11】

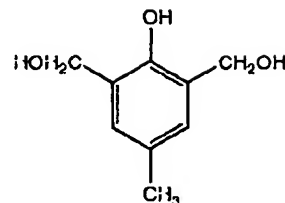


【0036】で表される化合物（以下「化合物A」とする）76.8g（0.3モル：2,5-キシレノール単位として0.6モル）、ヒドロキノン11.0g（0.1モル）、p-トルエンスルホン酸5.0g、γ-ブチロラクトン200.0gの混合溶液を95℃まで加熱

し、そこに下記式

【0037】

【化12】



【0038】で表される化合物（以下「化合物B」とする）33.6g（0.2モル）をγ-ブチロラクトン200.0gに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌し、重量平均分子量=1480の樹脂溶液を得た。次いで、この溶液にm-クレゾール118.8g（1.1モル）を加え、37%ホルマリン81.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900.0gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、γ-ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度26.2重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を949.0g得た。（重量平均分子量=3840）

上記ノボラック樹脂のMAK溶液572.5gに、MAK427.5gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン900.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=6650のノボラック樹脂1のMAK溶液137.1gを得た。

【0039】（合成例2）ノボラック樹脂2の合成
化合物A76.8g（0.3モル：2,5-キシレノール単位として0.6モル）、2-メチルレゾルシノール12.4g（0.1モル）、p-トルエンスルホン酸5.0g、γ-ブチロラクトン200.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに化合物B33.6g（0.2モル）をγ-ブチロラクトン200.0gに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌し、重量平均分子量=1180の樹脂溶液を得た。次いで、この溶液にm-クレゾール118.8g（1.1モル）を加え、37%ホルマリン81.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900.0gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、γ-ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度25.5重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を990.5g得た。（重量平均分子量=4050）

上記ノボラック樹脂のMAK溶液588.2gに、MAK411.8gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン900.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=6790のノボラック樹脂2のMAK溶液126.3gを得た。

【0040】(合成例3)ノボラック樹脂3の合成
化合物A76.8g(0.3モル:2,5-キシレノール単位として0.6モル)、5-メチルレゾルシノール12.4g(0.1モル)、p-トルエンスルホン酸5.0g、 γ -ブチロラクトン200.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに化合物B33.6g(0.2モル)を γ -ブチロラクトン200.0gに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌し、重量平均分子量=1160の樹脂溶液を得た。次いで、この溶液にm-クレゾール118.8g(1.1モル)を加え、37%ホルマリン81.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900.0gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、 γ -ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度28.1重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を898.9g得た。(重量平均分子量=3530)

上記ノボラック樹脂のMAK溶液533.8gに、MAK466.2gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン900.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=7580のノボラック樹脂3のMAK溶液116.7gを得た。

【0041】(合成例4)ノボラック樹脂4の合成
化合物A76.8g(0.3モル:2,5-キシレノール単位として0.6モル)、2-メチルヒドロキノン12.4g(0.1モル)、p-トルエンスルホン酸5.0g、 γ -ブチロラクトン200.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに化合物B33.6g(0.2モル)を γ -ブチロラクトン200.0gに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌し、重量平均分子量=1060の樹脂溶液を得た。次いで、この溶液にm-クレゾール118.8g(1.1モル)を加え、37%ホルマリン81.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900.0gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、 γ -ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度27.3重

量%のノボラック樹脂のMAK溶液を925.2g得た。(重量平均分子量=3780)

上記ノボラック樹脂のMAK溶液549.5gに、MAK450.5gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン900.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=7450のノボラック樹脂4のMAK溶液96.8gを得た。

【0042】(合成例5)ノボラック樹脂5の合成
化合物A76.8g(0.3モル:2,5-キシレノール単位として0.6モル)、ヒドロキノン22.0g(0.2モル)、p-トルエンスルホン酸5.0g、 γ -ブチロラクトン200.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに化合物B33.6g(0.2モル)を γ -ブチロラクトン200.0gに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌し、重量平均分子量=1220の樹脂溶液を得た。次いで、この溶液にm-クレゾール108.0g(1.0モル)を加え、37%ホルマリン81.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900.0gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、 γ -ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度25.4重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を974.7g得た。(重量平均分子量=4620)

上記ノボラック樹脂のMAK溶液590.6gに、MAK409.4gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン870.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=8460のノボラック樹脂5のMAK溶液68.2gを得た。

【0043】(合成例6)ノボラック樹脂6の合成
化合物A51.2g(0.2モル:2,5-キシレノール単位として0.4モル)、ヒドロキノン44.0g(0.4モル)、p-トルエンスルホン酸5.0g、 γ -ブチロラクトン200.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに化合物B33.6g(0.2モル)を γ -ブチロラクトン200.0gに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌し、重量平均分子量=920の樹脂溶液を得た。次いで、この溶液にm-クレゾール108.0g(1.0モル)を加え、37%ホルマリン81.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900.0gを加え

て溶解させた。その後、水洗いを3回行い、γ-ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度24.7重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を961.8g得た。(重量平均分子量=4760)

上記ノボラック樹脂のMAK溶液607.3gに、MAK392.7gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン825.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=9350のノボラック樹脂6のMAK溶液70.5gを得た。

【0044】(比較合成例1)ノボラック樹脂7の合成
m-クレゾール86.4g(0.8モル)、p-クレゾール64.8g(0.6モル)、2,5-キシレノール73.2g(0.6モル)、シュウ酸5.0g、γ-ブチロラクトン330.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに37%ホルマリン121.6gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、γ-ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度24.1重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を950g得た。(重量平均分子量=3750)

上記ノボラック樹脂のMAK溶液622.4gに、MAK377.6gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン900.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK150gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=7320のノボラック樹脂7のMAK溶液79.0gを得た。

【0045】(比較合成例2)ノボラック樹脂8の合成
m-クレゾール151.2g(1.4モル)、3,5-キシレノール48.8g(0.4モル)、ヒドロキノン22.0g(0.2モル)、シュウ酸5.0g、γ-ブチロラクトン330.0gの混合溶液を95℃まで加熱し、そこに37%ホルマリン125.7gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15時間還流させ、反応を行った。反応終了後、攪拌しながら純水200.0gを加えて攪拌休止後、2時間静置した。二層分離後、上層をデカンテーションし、残った樹脂層にMAK900gを加えて溶解させた。その後、水洗いを3回行い、γ-ブチロラクトンを除去し、濃縮して濃度22.1重量%のノボラック樹脂のMAK溶液を1120g得た。(重量平均分子量=4050)

上記ノボラック樹脂のMAK溶液678.7gに、MAK321.3gを加え濃度を15.0重量%に調整した後、n-ヘプタン900.0gを加え、樹脂を沈殿させた。上層をデカンテーションした後、樹脂層にMAK1

50gを加えて溶解し、濃縮を行い、重量平均分子量=7890のノボラック樹脂8のMAK溶液97.0gを得た。

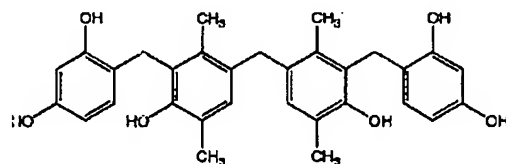
【0046】(実施例1~6および比較例1~2)合成例1~6および比較合成例1~2で合成したノボラック樹脂1~8を用い、それぞれ以下の仕込み比によりポジ型ホトレジスト組成物を調製し、上記の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0047】(A)成分：ノボラック樹脂 100重量部

(B)成分：下記式で表される化合物1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド3モルとのエステル化物 55重量部

【0048】

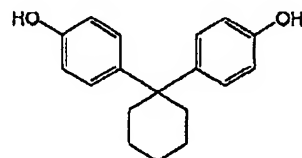
【化13】



【0049】(C)成分：下記式で表される化合物 30重量部

【0050】

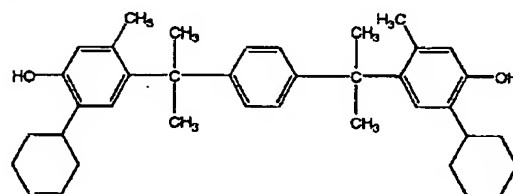
【化14】



【0051】(D)成分：下記式で表される化合物 4重量部

【0052】

【化15】

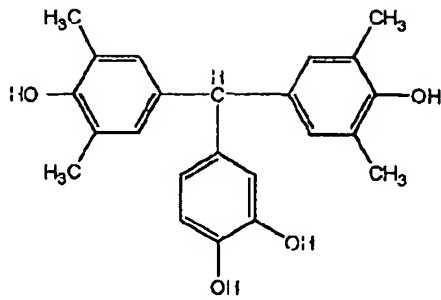


【0053】(E)溶剤：MAK(2-ヘプタノン) 490重量部

【0054】(実施例7)実施例1において、(C)成分を下記式で表される化合物に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製し、上記の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0055】

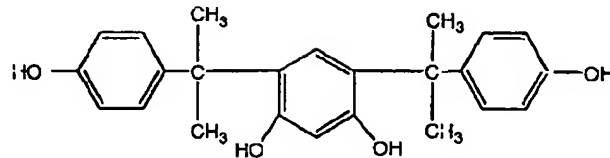
【化16】



【0056】(実施例8) 実施例1において、(C)成分を下記式で表される化合物に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製し、上記の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0057】

【化17】



【0058】

【表1】

| | (A) 成分 (X ¹³ /m-クレゾール/2,5-キシレン/2,6-クレゾール) (Mw) | 感度 (ms) | 解像性 (μm) | 焦点深度 幅特性 (μm) | スカム 評価 |
|------|---|------------|--------------------------|----------------------------------|-----------|
| 実施例1 | ノボラック樹脂1 (5/55/30/10) (6650) | 200 | 0.25 | 1.0 | ○ |
| 2 | ノボラック樹脂2 (5/55/30/10) (6790) | 230 | 0.28 | 1.0 | ○ |
| 3 | ノボラック樹脂3 (5/55/30/10) (7580) | 230 | 0.28 | 1.0 | ○ |
| 4 | ノボラック樹脂4 (5/55/30/10) (7450) | 230 | 0.28 | 1.0 | ○ |
| 5 | ノボラック樹脂5 (10/50/30/10) (8460) | 180 | 0.30 | 0.9 | ○ |
| 6 | ノボラック樹脂6 (20/50/20/10) (9350) | 110 | 0.32 | 0.8 | ○ |
| 7 | ノボラック樹脂1 (5/55/30/10) (6650) | 190 | 0.25 | 1.0 | ○ |
| 8 | ノボラック樹脂1 (5/55/30/10) (6650) | 190 | 0.25 | 1.0 | ○ |
| 比較例1 | ノボラック樹脂7 (-/40/30/30) (7320) | 240 | 0.30 | 0.9 | ○ |
| 2 | ノボラック樹脂8 (10/70/-/20) (7890) | 270 | 0.30 | 0.4 | × |

*1: Xは、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-メチルレゾルシノール、および5-メチルレゾルシノールの中から選ばれたいずれか1種のフェノール
化合物の単位を表す。中段の括弧内は、それぞれのモル%を表す。

【0059】表1から、本発明の組成物は、感度、解像性、焦点深度幅特性、スカム評価がいずれも優れているのに比べ、比較例の組成物は、これら項目がすべて優れているものはないことが分かる。

(A) 成分: ノボラック樹脂1 100重量部

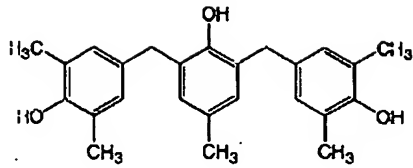
(B) 成分: 実施例1で使用したエステル化合物 65重量部

(C) 成分(その1): 下記式で表される化合物 20重量部

【0060】(実施例9) 合成例1で合成したノボラック樹脂1を用い、以下の仕込み比によりポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0061】

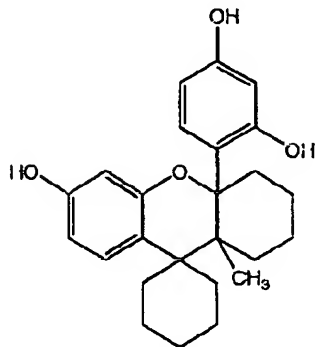
【化18】



(C) 成分(その2): 下記式で表される化合物 10重量部

【0063】

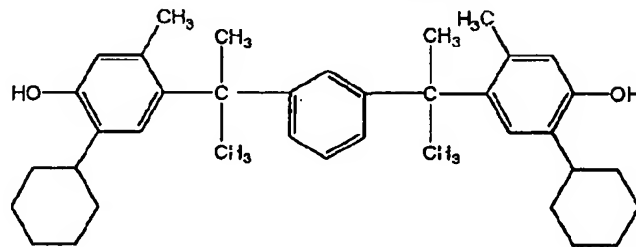
【化19】



(D) 成分(その1): 下記式で表される化合物 6重量部

【0065】

【化20】



【0066】

(D) 成分(その2): p-トルエンスルホン酸クロライド 0.4重量部

(E) 溶剤: MAK(2-ヘプタノン) 490重量部

【0067】なお、本実施例9においては、調製したボジ型ホトレジスト組成物について下記の条件で評価を行った。その結果を表2に示す。

[感度]試料をスピナーを用いて反射防止層を有するシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.74μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製、NA=0.57)を用いて、0.1秒から0.01秒間隔で露光した後、110℃、90秒間のPEB(露光後加熱)処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。その際、現像後の露光部の膜厚が0となる露光時間を感度としてミリ秒(ms)単位で表した。

[解像性]0.25μmL&Sに対応するマスクパターンを再現する露光量における限界解像度で表した。

[焦点深度幅特性]縮小投影露光装置NSR-2005i

10D(ニコン社製、NA=0.57)を用いて、Eo p[マスクパターンの設定寸法(線幅0.25μm、L&S=1:1)が忠実に再現されるのに要する露光量]を基準露光量とし、その露光量において、焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行って得られたレジストパターンのSEM写真の観察を行った。そのSEM写真より0.25μmの矩形のレジストパターンが設定寸法の±10%の寸法変化の範囲内で得られる焦点ずれの最大値(μm)を焦点深度幅特性とした。

[スクラム評価]実施例1と同様に行った。

【0068】なお、実施例9ではシリコンウェーハ上に反射防止層を形成している。反射防止層は、以下のようにして形成した。シリコンウェーハ上に反射防止層形成材料であるSWK T5 D60(東京応化工業(株)製)を塗布、乾燥し、次いで180℃でバークし、膜厚150nmの反射防止層を形成した。

【0069】

【表2】

| | (A) 成分 (X ¹¹ / α-クロロ-β/2,5-ジフルオロ-β/p-クロロ-β) (Mw) | 感度 (ms) | 解像性 (μm) | 焦点深度 幅特性 (μm) | スカム 評価 |
|--------------|---|------------|-------------|---------------------|-----------|
| 実施 例 9 | ノボラック樹脂1 (5/55/30/10) (6850) | 170 | 0.20 | 1.5 | ○ |

*1 : Xは、ヒドロキノンを表す。

【0070】また、実施例9における組成物により形成したレジストパターンの断面の電子顕微鏡写真を図1に示す。なお、レジストパターンは次のようにして形成した。試料をスピナーを用いて反射防止層を形成したシリコンウェハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.74μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン社製、NA=0.57）を用いて、Eop〔マスクパターンの設定寸法（線幅0.25μm、L&S=1:1）が忠実に再現されるのに要する露光量〕露光量で露光した後、110℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥してレジストパターンを形成した。図1において、横軸は、マスクパターン寸法を表し、縦軸は焦点深度を示している。図1より、マスクパターン寸法が小さくなるほど焦点深度幅が狭くな

ることが示されている。実施例9では0.21μmL&Sのマスクパターン寸法でも分離パターンが描けており、焦点深度幅もとれている。また限界解像度は0.20μmである。この限界解像度は、従来のi線レジストとしては画期的な超高解像性である。従来、これほどの解像性を達成するには、エキシマレーザーを用いたプロセスを採用せざるを得なかった。

【0071】





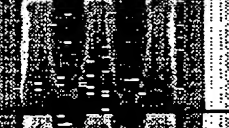












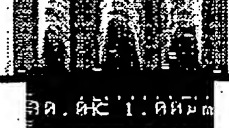
【発明の効果】本発明によれば、i線リソグラフィにおいても0.35μm以下、とくに0.30μm以下の超微細なパターンを形成するプロセスにおいてもスカムの発生が少なく、感度、プロファイル形状、焦点深度等の諸特性に優れ、かつ高解像性のポジ型ホトレジスト組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9における組成物により形成したレジストパターンの断面を示す図である。

【図1】

図面代用写真

| | 0.21um | 0.22um |
|---------|---|--|
| -0.75um | |  |
| -0.60um | |  |
| -0.45um |  |  |
| -0.30um |  |  |
| -0.15um |  |  |
| JUST |  |  |
| +0.15um |  |  |
| +0.30um |  |  |
| +0.45um |  |  |
| +0.60um | |  |
| +0.75um | |  |

0.21um

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 平田 敦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16
AB17 AC01 AD03 BE01 CB29
CB45 CB52 CC20 DA19 DA34